

(19) Japan Patent Office (JP)

**(12) Japanese Unexamined Patent  
Application Publication (A)**

(11) Japanese Unexamined Patent  
Application Publication Number

S53-20443

(43) Publication date: February 24, 1978

---

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

Identification codes

JPO file number

A 23 L 3//34

6977-49

Request for examination: Requested. Number of inventions: 1 (Total of 6 pages)

---

(54) Preserving and Quality Improving Method for Foods

(21) Application number S51-95783

(71) Applicant

Asama Kasei K.K.

(22) Date of application August 10, 1976

4-15-32 Mita Minato-ku, Tokyo

(72) Inventor

YAJIMA Mizuo

4-1-3-207 Oshima, Koto-kuk, Tokyo

(74) Agent

HOSOI Isamu, Patent Attorney

---

## Specification

## 1. Title of the Invention

Preserving and Quality Improving Method for Foods

## 2. Scope of the Claims

A method of preserving and improving the quality of foods and drinks which is characterized by adding melanoidin and glycerin fatty acid esters to foods and drinks.

## 3. Detailed Description of the Invention

The present invention relates to a method of preserving foods and drinks and improving the quality of foods and drinks. More precisely, it relates to a new method of preserving foods and drinks effectively by adding a browning substance produced by thermal reaction of sugars with other carbonyl groups, so-called melanoidin, along with glycerin fatty acid esters to foods and drinks to preserve foods and drinks effectively and to improve quality.

Generally, marine processed foods such as kamaboko (boiled fish paste), chikuwa (a kind of fish sausage) and the like, livestock processed foods such as ham, sausage, lactic acid beverages and the like, and agricultural processed foods such as bean pastes, pickles, miso, soy sauce and the like are typical foods and drinks that can be poorly preserved so that synthetic preservatives are currently permitted to be used. Many synthetic preservatives have been used but the existing synthetic preservatives are not yet satisfactory from the aspects of preservation power and adverse effects on humans. Therefore, the issues of preservation of foods and drinks still remain to be solved from many aspects. In the areas where uses of synthetic preservatives have not been approved such as in salads, side dishes such as croquettes and the like, ~~fresh western style confectionaries~~, fruits juices, tofu, packaged rice cakes and the like, there is a great difficulty in preservation. Therefore, the preservation of such foods and drinks has been a serious problem for manufacturers and distributors. Thus, there has been a great demand for many years for the establishment of a method of preservation of foods and drinks with a high preservation effect, less toxicity and high safety.

Considering the aforementioned circumstances the inventors selected substances exhibiting a preservation effect among natural foods showing less toxicity or food additives and conducted screening tests for combinations exhibiting synergistic preservation effects when combined. As a result of these screening tests, we discovered that combinations of melanoidin with glycerin fatty acid esters exhibited unexpectedly high synergistic effects regarding preservation of foods and drinks. This finding led us to achieve the present invention. Melanoidin has been known to have an antibacterial activity (Japanese Patent No. S48-14042). When melanoidin was used along with glycerin fatty acids, an antibacterial synergistic activity was exhibited. Compared to the case of melanoidin alone, excellent antiseptic and antifungal effects were found to be exhibited.

The present invention is characterized by the addition of melanoidin and glycerin fatty acid esters to foods and drinks. The objective of the present invention is to provide a method of preserving and improving the quality of the foods and drinks exhibiting excellent preservation effects without any effects on humans.

The present invention can be applied to all kinds of foods and drinks as well as the aforementioned marine fish pastes, livestock processed foods, agricultural processed foods, side dishes, fresh Western-style confectionaries, fruit juices, tofu and packaged rice cakes.

Melanoidin is a brown substance generated by a thermal reaction of sugars with other carbonyl compounds. When applied to the present invention, melanoidin can be provided in the form of a dried powder or as an aqueous solution (in the following experimental examples and embodiments, a powder was used). As glycerin fatty acid esters, glycerol monocaprylate (hereinafter abbreviated as MC<sup>8</sup>), glycerol monocaprate (hereinafter abbreviated as MC10), glycerol monolaurate (hereinafter abbreviated as MC<sup>12</sup>) and the like can be used. These esters are dissolved in an organic solvent such as ethanol, propylene glycol and the like before use.

The amount of addition depends upon kinds of foods and drinks, but an appropriate amount of melanoidin ranges from 500 to 5,000 ppm and an appropriate amount of glycerin fatty acid esters ranges from 50 to 1,000 ppm.

The following experimental examples were conducted in order to clarify the synergistic action of the antibacterial activity of the present invention.

Initially melanoidin and glycerin fatty acid esters were prepared as described below.

(1) Preparation of melanoidin

A fixed amount of a carbonyl compound (a monosaccharide) was dissolved in water and an alkali such as NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, and NaHCO<sub>3</sub> was added to adjust pH at a constant level. When this solution was thermally reacted at 95°C to 120°C for 1 hour, a melanoidin solution was obtained. In the present study, 0.5 mol solution of dehydroxyacetone (triose) was adjusted to pH 10.3 using Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and a thermal reaction was carried out at 120°C for 1 hour to prepare a melanoidin solution. The solution was discolored using activated charcoal and dried to dryness. A powder was obtained and used in the following tests.

(2) Preparation of glycerin fatty acid esters

MC8, MC10, MC12 were independently dissolved in a 50% ethanol solution to prepare in a fixed concentration and used in the following tests.

Using the melanoidin and glycerin fatty acid esters prepared as mentioned above, they were combined at various concentration ratios to prepare various samples. Samples prepared were as follows.

- 1) A solution containing melanoidin at 0, 250, 500, 750, 1000, 1500, 2000 ppm relative to 0 ppm of glycerin fatty acid esters
- 2) A solution containing melanoidin at 0, 250, 500, 750, 1000, 1500, 2000 ppm relative to 250 ppm of glycerin fatty acid esters
- 3) A solution containing melanoidin at 0, 250, 500, 750, 1000, 1500, 2000 ppm relative to 500 ppm of glycerin fatty acid esters
- 4) A solution containing melanoidin at 0, 250, 500, 750, 1000, 1500, 2000 ppm relative to 750 ppm of glycerin fatty acid esters
- 5) A solution containing melanoidin at 0, 250, 500, 750, 1000, 1500, 2000 ppm relative to 1000 ppm of glycerin fatty acid esters
- 6) A solution containing melanoidin at 0, 250, 500, 750, 1000, 1500, 2000 ppm relative to 1500 ppm of glycerin fatty acid esters

Each sample was added to a slant and the minimum growth inhibition concentration was measured for bacteria, molds and yeasts by the image smearing method in order to study synergistic effects of antibacterial activity by concomitant use of melanoidin and glycerin fatty acid esters.

The test results for various organisms are shown in Tables 1 through 6. In each table, +, ++, +++ indicated the presence of bacterial growth and the degrees of growth are expressed as +++ > ++ > + > and – indicated the absence of bacterial growth.

Table 1

Antibacterial activity against *Bacillus subtilis* (*Bacillus subtilis*)

		Melanoidin (ppm)						
		0	250	500	750	1000	1500	2000
MC <sup>8</sup> (ppm)	0	+++	++	++	+	+	–	–
	250	++	+	+	–	–	–	–
	500	+	–	–	–	–	–	–
	750	+	–	–	–	–	–	–
	1000	–	–	–	–	–	–	–
	1500	–	–	–	–	–	–	–

Table 2

Antibacterial activity against *St. aureus* (*Staphylococcus aureus*)

		Melanoidin (ppm)						
		0	250	500	750	1000	1500	2000
MC <sup>10</sup> (ppm)	0	+++	++	+	+	–	–	–
	250	+	+	–	–	–	–	–
	500	+	–	–	–	–	–	–
	750	–	–	–	–	–	–	–
	1000	–	–	–	–	–	–	–
	1500	–	–	–	–	–	–	–

Table 3

Antibacterial activity against *E. coli* (*Escherichia coli*)

		Melanoidin (ppm)						
		0	250	500	750	1000	1500	2000
MC <sup>10</sup> (ppm)	0	+++	++	+	+	–	–	–
	250	++	++	+	–	–	–	–
	500	++	+	+	–	–	–	–
	750	+	+	–	–	–	–	–
	1000	+	–	–	–	–	–	–
	1500	–	–	–	–	–	–	–

Table 4

Antibacterial activity against *Sacch. cerevisiae* (*Saccharomyces cerevisiae*)

		Melanoidin (ppm)						
		0	250	500	750	1000	1500	2000
MC <sup>10</sup> (ppm)	0	++	++	+	+	–	–	–
	250	++	–	–	–	–	–	–
	500	+	–	–	–	–	–	–
	750	–	–	–	–	–	–	–

	1000	—	—	—	—	—	—	—
	1500	—	—	—	—	—	—	—

Table 5  
Antibacterial activity against *Asp. niger*(*Aspergillus niger*)

		Melanoidin (ppm)						
		0	250	500	750	1000	1500	2000
MC <sup>10</sup> (ppm)	0	+++	++	+	+	—	—	—
	250	++	+	—	—	—	—	—
	500	++	—	—	—	—	—	—
	750	+	—	—	—	—	—	—
	1000	—	—	—	—	—	—	—
	1500	—	—	—	—	—	—	—

Table 6  
Antibacterial activity against *Pen. sp.*(*Penicillium*)

		Melanoidin (ppm)						
		0	250	500	750	1000	1500	2000
MC <sup>10</sup> (ppm)	0	++	+	+	—	—	—	—
	250	++	—	—	—	—	—	—
	500	++	—	—	—	—	—	—
	750	+	—	—	—	—	—	—
	1000	—	—	—	—	—	—	—
	1500	—	—	—	—	—	—	—

According to Table 1, in the case of melanoidin alone, the minimum growth inhibition concentration was 1500 ppm and that of MC<sup>8</sup> alone was 1000 ppm. When combining melanoidin with MC<sup>8</sup>, the minimum growth inhibition concentration could be reduced. For example, with melanoidin 250 ppm with MC<sup>8</sup> 500 ppm, the growth of microorganisms can be inhibited sufficiently. According to Table 2 and after, similarly, due to concomitant use of melanoidin with glycerin fatty acid esters, the minimum growth inhibition concentration was found to be reduced. Based on the results of the aforementioned tests, with concomitant use of melanoidin with glycerin fatty acid esters, the antibacterial activity dramatically increased due to synergistic action of the antibacterial activity, thus, the growth of microorganisms was found to be inhibited effectively.

Next, when the aforementioned melanoidin and glycerin fatty acid esters were actually added to food items, improvements in preservation were detected. This phenomenon will be explained with reference to the embodiments of the present invention. Melanoidin and glycerin fatty acid esters can be added either during manufacturing of food items or after manufacturing. Embodiments of the present invention are shown below.

#### Embodiment 1

##### Preserving pickles:

After squeezing overnight pickled Chinese cabbage, the pickled Chinese cabbage and pickling juice were packaged. Melanoidin and glycerin fatty acid ester (MC<sup>8</sup>) were added in amounts of 500 ppm and 200 ppm respectively to the entire amount. The package was sealed completely and air tightly. The package was preserved at 25°C and the generation of carbon dioxide gas and viable yeast was observed. For a comparison, a similar test was conducted for

the addition of sorbic acid at 0.1%, the addition of MC<sup>8</sup> at 200 ppm and without the addition. The test results are shown below.

Samples	Number of days in storage (days)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
		Items									
Without the addition	Amount of generation of CO <sub>2</sub> (cc)	0	25	/	/	/	/	/	/	/	/
	Viable yeast	—	+	++	+++	/	/	/	/	/	/
Addition of MC8	Amount of generation of CO <sub>2</sub> (cc)	0	21	/	/	/	/	/	/	/	/
	Viable yeast	—	—	—	—	—	—	+	+	+	+
Addition of sorbic acid	Amount of generation of CO <sub>2</sub> (cc)	0	0	0	1	1	1.5	1.5	2	2	2
	Viable yeast	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Addition of melanoidin/ MC <sup>8</sup>	Amount of generation of CO <sub>2</sub> (cc)	0	0	0	0	0	0	0.5	0.5	0.5	1
	Viable yeast	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

—: No generation of viable yeast

+, ++, +++: Generation of viable yeast (amount of generation +++ > ++ > +)

## Embodiment 2

### Preserving cocktail sausages:

While producing cocktail sausages, melanoidin 600 ppm and glycerin fatty acid esters (MC<sup>10</sup>) 300 ppm were added and blended, and then cocktail sausages were manufactured at a specific composition and by the specific method and then preservation tests were conducted. The preservation tests were conducted either in a thermostatic container at 20°C and in the case of storage in a low-temperature chamber at 2°C ±1, and the number of viable bacteria and generations of stickiness were observed. For a comparison, cocktail sausages were also manufactured with the addition of sorbic acid at 0.2% and a similar test was conducted. The following results were obtained.

#### Stored in a 20°C thermostatic chamber

	No. of days in storage (days)	0	2	3	5
		Items			
Sorbic acid added	No. of viable bacteria	2.5 × 10 <sup>5</sup>	7.8 × 10 <sup>5</sup>	6.2 × 10 <sup>5</sup>	5.5 × 10 <sup>5</sup>
	Generation of stickiness	—	—	+	++
Melanoidin + MC <sup>10</sup> added	No. of viable bacteria	2.3 × 10 <sup>2</sup>	2.5 × 10 <sup>4</sup>	6.7 × 10 <sup>5</sup>	8.1 × 10 <sup>5</sup>
	Generation of stickiness	—	—	—	—

—: No generation of stickiness

+, ++, +++: Generation of stickiness (amount of generation ++ > +)

#### Stored in a 2°C±1°C thermostatic chamber

	No. of days in storage (days)	0	5	10	15	20
		Items				
Sorbic acid added	No. of viable bacteria	4.1 × 10 <sup>5</sup>	1.1 × 10 <sup>5</sup>	4.5 × 10 <sup>5</sup>	1.5 × 10 <sup>5</sup>	8.7 × 10 <sup>4</sup>
	Generation of stickiness	—	—	—	—	—
Melanoidin + MC <sup>10</sup> added	No. of viable bacteria	1.4 × 10 <sup>5</sup>	1.9 × 10 <sup>2</sup>	2.2 × 10 <sup>2</sup>	4.5 × 10 <sup>5</sup>	8.7 × 10 <sup>3</sup>
	Generation of stickiness	—	—	—	—	—

—: No generation of stickiness

## Embodiment 3

### Storing packaged rice cake:

Melanoidin 400 ppm and glycerin fatty acid esters (MC<sup>10</sup>) 300 ppm were added to brown rice and a rice cake was prepared by the ordinary method. After packaging, the package was stored at 25°C. Generation of molds was

observed. For a comparison, similar test was conducted without the addition. The results of the test are shown below.

Samples	No. of days in storage (days)				
	7	14	21	20	35
No addition	+	++			
Addition of melanoidin and MC <sup>10</sup>	-	-	-	-	+

-: No generation of molds

+, ++: Generation of molds (amount of generation ++ > +)

#### Embodiment 4

##### Storing summer soybean sprouts:

Melanoidin 500 ppm and glycerin fatty acid ester (MC<sup>12</sup>) 200 ppm were added to summer soybean sprouts (1 part of water relative to 1 part of solid content) After rocket packaging, the package was stored at 50°C and the status of generation of gases was compared with that without the addition. The results of the test are shown below.

Samples	No. of days in storage (days)				
	1	2	3	4	5
No addition	++				
Addition of melanoidin and MC <sup>10</sup>	-	-	-	-	+

-: No generation of gases

+: Slight generation of gases

++: Considerable generation of gases

#### Embodiment 5

##### Preserving apple juice:

Melanoidin 300 ppm and glycerin fatty acid ester (MC<sup>10</sup>) 50 ppm were added to a solution diluted by 5-fold for concentrated apple juice and yeast isolated from apple juice was inoculated to obtain 10<sup>3</sup>/ml. The sample was stored at 30°C. The number of viable bacteria was counted under a microscope. For a comparison, the same test was conducted without addition of melanoidin and MC10. The results are shown in the following table.

Samples	No. of days in storage (days)				
	0	2	4	7	
No addition	1 x 10 <sup>6</sup>	2 x 10 <sup>6</sup>	5 x 10 <sup>7</sup>		
Addition of melanoidin and MC <sup>10</sup>	1 x 10 <sup>5</sup>	6 x 10 <sup>3</sup>	2 x 10 <sup>4</sup>	2 x 10 <sup>4</sup>	1 x 10 <sup>8</sup>

#### Embodiment 6

##### Preserving tomato pure:

Melanoidin 1000 ppm and glycerin fatty acid ester (MC<sup>8</sup>) 200 ppm were added to tomato pure. The sample was stored at 50°C. With respect to generation of molds on the surface, the results were compared with those without the addition. The results are shown in the following table.

Samples	No. of days in storage (days)				
	0	2	10	20	30
No addition	-	+	++		
Addition of melanoidin and MC <sup>8</sup>	-	-	-	+	++

-: No generation of molds

+, ++: Generation of molds (amount of generation ++ > +)

### Embodiment 7

#### Preserving kamaboko:

Using the following ingredients, casing kamaboko was manufactured. During manufacturing, melanoidin 500 ppm and glycerin fatty acid ester (MC10) 200 ppm were added to variety of a stock and blended.

Salt-free frozen ground fish	4500 g
Table salt	100 g
Potato starch	300 g
Sugar	100 g
Mirin	150 g
General seasoning	70 g
Melanoidin	2.75 g (500 ppm)
MC10	1.10 g (200 ppm)
Water	300 g

Kamaboko manufactured as described above was stored at 20°C + humidity 80% or greater. The number of general viable bacteria, pH value, molds, stickiness, generation of juice was observed. For a comparison, the same test was conducted without the addition of melanoidin and MC10. The results of the test are shown below.

Samples	No. of days in storage (days)	1	5	6	8	10	12
		Items					
No addition	No. of common vial bacteria	≤300	≤300	4 x 10 <sup>5</sup>	7 x 10 <sup>5</sup>		
	pH value	6.78	6.95	6.71	6.44		
	Molds, stickiness, juice	-	-	Juice (+)	Juice (+) Stickiness (+)	Softened spoiled	
Addition of melanoidin + MC10	No. of common vial bacteria	≤300	≤300	1 x 10 <sup>5</sup>	4 x 10 <sup>4</sup>	7 x 10 <sup>7</sup>	2 x 10 <sup>7</sup>
	pH value	6.90	6.91	6.89	6.85	6.71	6.37
	Molds, stickiness, juice	-	-	-	-	Juice (+)	Juice (+) Stickiness (+)

-: No generation

+: Generation

With the addition of melanoidin and MC<sup>10</sup>, the product was not spoiled for approximately 4 days longer at a significant level.

As clearly shown in the aforementioned embodiments, the addition of melanoidin and glycerin fatty acid esters demonstrated superior preservation.

In the aforementioned embodiments, MC<sup>8</sup>, MC<sup>10</sup> and MC<sup>12</sup> were used as glycerin fatty acid esters, however, as other embodiments of the present invention, glycerin fatty acid esters having other numbers of carbons can be used. With respect to the concentrations of melanoidin and glycerin fatty acid esters, they are not limited by those described in the aforementioned embodiments and combinations of other concentrations are possible.

As explained above, according to the present invention, melanoidin and glycerin fatty acid esters are added to foods and drinks. Due to concomitant use of both items, synergistic effects on the antibacterial activity were observed. As a result, the growth of bacterial was effectively inhibited so that the foods and drinks can be stored very effectively. However, according to the present invention, the present invention can be applied to all sorts of foods and drinks without limitation to those mentioned in the aforementioned embodiments. Compared to the prior art, preservation of foods and drinks was improved significantly and these additives were effective in improving quality. In addition, they were less harmful to humans so that it is very useful as a method of preserving foods and drinks and as a method for quality improvement.

Patent Applicant: Asama Kasei K.K.

Agent: HOSOI Isamu, Patent Attorney

⑩日本国特許庁  
特許出願公開  
公開特許公報 昭53—20443

⑨Int. Cl.<sup>2</sup> 識別記号 52日本分類 43公開 昭和53年(1978)2月24日  
A 23 L 3/34 34 A 1 6977-49

発明の数 1  
審査請求 有

(全 6 頁)

飲食食品の保存、品質改良方法

東京都江東区大島 4-1-3  
207

②特 願 昭51-95783  
③出 願 昭51(1976)8月10日  
④發明者 矢嶋瑞夫

⑤出願人 アサマ化成株式会社  
東京都港区三田4丁目15番32号  
⑥代理人 弁理士 細井勇

明細書

1. 発明の名称

飲食食品の保存、品質改良方法

2. 特許請求の範囲

飲食食品にメラノイジン及びグリセリン脂肪酸エステルを添加することを特徴とする飲食食品の保存、品質改良方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、飲食食品の保存、品質改良方法に関するもので、特に詳しく述べては、糖類その他のカルボニル化合物の加熱反応によつて生じる褐変物質、いわゆるメラノイジンとグリセリン脂肪酸エステルとを飲食食品に添加して、有効に飲食食品を保存し、且つその品質を向上する新規な飲食食品の保存、品質改良方法に関するものである。

一般に、かまぼこ、ちくわ等の水産練製品、ハム、ソーセージ、乳酸菌飲料等の畜産練製品、あん類、漬物、みそ、醤油等の農産加工品は、保存性の悪い飲食食品の代表的なものであるが、これらは現在、合成保存料が許可され、実際に

多く用いられているが、既存の合成保存料は、保存力の面や人体への影響の面等で未だ充分なものではなく、飲食食品の保存の問題は未解決の面が多い。ましてや、合成保存料の使用が許可されていないサラダ、コロッケ等の惣菜類、生洋菓子、果汁、豆腐、包装餅等においては、その保存により大きな困難性が伴ない、これら飲食食品の製造業者、販売業者にとって深刻な問題となつている。従つて、保存効果が大きく、しかも毒性がなく、安全性の高い飲食食品の保存方法の確立が早くから望まれていた。

上記の事実に鑑み、本発明者らは、毒性の少ない天然物ないしは食品添加物中から保存効果を有する物質を選択し、且つこれらを種々組合せて、相乗的に保存効果が増強される組合せのスクリーニングを行なつた結果、メラノイジンとグリセリン脂肪酸エステルを組合せることにより、飲食食品の保存性に関して予想外の相乗効果を示すことを見出し、本発明をなすに至つた。メラノイジンに抗菌性のあることは公知であるが(特公昭48-1

4042)、メラノイジンとグリセリン脂肪酸エステルとを併用すると、抗菌的に相乗作用が発現し、メラノイジン単独の場合に比べ、優れた防腐防歎効果を發揮することが判明した。

本発明は、飲食品にメラノイジン及びグリセリン脂肪酸エステルを添加することを特徴とするもので、人体に無害で且つ優れた保存効果を有する飲食品の保存、品質改良方法を提供することを目的とする。

本発明は、上記した水産練製品、畜産練製品、農産加工品、及び惣菜類、生洋菓子、果汁、豆腐、包装餅はもとより、その他のあらゆる飲食品に適用することができる。

メラノイジンは、糖類その他のカルボニル化合物の加熱反応によって生じる褐変物質である。本発明を実施するに当つては、メラノイジンは、乾燥した粉末を用いてもよく、或いは水溶液として用いてもよい（以下に述べる実験例、実施例では粉末を用いた）。グリセリン脂肪酸エステルとしては、グリセロール・モノカブリレート（Glycer-

### (3)

この溶液を95℃～120℃で1時間、加熱反応させると、メラノイジン溶液ができる。本試験においては、デハイドロキシアセトン（三单糖）の0.5モル溶液をNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>でpH 10.3に調整し120℃、1時間、加熱反応させてメラノイジン溶液を調製し、活性炭を用いてこれを脱色し、更に乾燥固化させ、粉末状となし、これを試験に用いた。

#### (2) グリセリン脂肪酸エステルの調製

MC6、MC10、MC12を各々、50%のエタノール溶液に溶解して、一定濃度のものを調製しこれを試験に用いた。

上記の如く調製したメラノイジン及びグリセリン脂肪酸エステルを用い、これらを種々の濃度に組合せて、各種の試料を調製した。これら各種の試料は以下に示す通りである。

① グリセリン脂肪酸エステル0 ppmに対し、メラノイジンを各々、0.250.500.750.1000.1500.2000 ppm含む溶液。

特開昭53-20443(2)  
ol mono caprylate)（以下、MC6と略記する）、グリセロール・モノカブレート（Glycerol mono caprate）（以下、MC10と略記する）、グリセロール・モノラウレート（Glycerol mono laurate）（以下、MC12と略記する）等を使用することができ、これらをエタノール、プロピレングリコール等の有機溶媒に溶解して用いる。

添加量については飲食品の種類によつて異なるがメラノイジンは500～5,000 ppm、グリセリン脂肪酸エステルは50～1,000 ppm程度が適当である。

本発明による抗菌力の相乗作用を明らかにするため、以下の実験例を示す。

まず、下記の如く、メラノイジン及びグリセリン脂肪酸エステルを調製した。

#### (1) メラノイジンの調製

一定量のカルボニル化合物（モノサツカライド）を水に溶解し、これにNaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>等のアルカリを加えて一定のpHに調整する

### (4)

② グリセリン脂肪酸エステル250 ppmに対し、メラノイジンを各々、0.250.500.750.1000.1500.2000 ppm含む溶液。

③ グリセリン脂肪酸エステル500 ppmに対し、メラノイジンを各々、0.250.500.750.1000.1500.2000 ppm含む溶液。

④ グリセリン脂肪酸エステル750 ppmに対し、メラノイジンを各々、0.250.500.750.1000.1500.2000 ppm含む溶液。

⑤ グリセリン脂肪酸エステル1000 ppmに対し、メラノイジンを各々、0.250.~~500~~  
~~750~~.1000.1500.2000 ppm含む溶液。

⑥ グリセリン脂肪酸エステル1500 ppmに対し、メラノイジンを各々、0.250.~~500~~  
~~750~~.1000.1500.2000 ppm含む溶液。



	750	+	-	-	-	-	-	-
	1000	-	-	-	-	-	-	-
	1500	-	-	-	-	-	-	-

第1表によれば、メラノイジン単独の場合の最小発育阻止濃度は1500 ppmであり、またMC<sub>0</sub>単独の場合のそれは1000 ppmであるが、メラノイジンとMC<sub>0</sub>を併用すると最小発育阻止濃度を低下することができ、例えば、メラノイジン250 ppm、MC<sub>0</sub>500 ppmの濃度で、微生物の発育を充分に阻止することができる。第2表以下においても、同様に、メラノイジンとグリセリン脂肪酸エステルとの併用によって、最小発育阻止濃度が低下していることが判る。以上の試験結果から、メラノイジンとグリセリン脂肪酸エステルと併用すると、抗菌力の相乗的な作用により、抗菌力が飛躍的に増大し、微生物の発育を有效地に阻止できることが明らかとなつた。

次に、上記メラノイジン及びグリセリン脂肪酸エステルを実際に、飲食品に応用して、保存性の向

上が認められる事実を本発明の実施例として説明する。メラノイジン及びグリセリン脂肪酸エステルは、飲食品の製造時、或いは製造後のいずれにおいて添加してもよい。以下、本発明の実施例を示す。

#### 実施例1

##### 漬物の保存：

一夜漬の白菜を造り、これを漬汁と共に醃詰めし且つメラノイジンとグリセリン脂肪酸エステル(MC<sub>0</sub>)を、全体量に対して各々、500 ppm 200 ppmになるように添加した後、完全にシールして包装袋を密封し、これを25°Cで保存し、炭酸ガス及び産膜酵母の発生を観察した。

比較のため、ソルビン酸を0.1%添加したもの、MC<sub>0</sub>を200 ppm添加したもの、無添加のものについても各々、同様に試験を行なつた。

試験結果は、次表に示す通りである。

(11)

検体	保存日数 (日)	CO <sub>2</sub> 発生状況 (CC)								
		0	1	2	3	4	5	6	7	8
無添加	CO <sub>2</sub> 発生状況 (CC)	0	25	/	/	/	/	/	/	/
	産膜酵母	-	+	#	#	/	/	/	/	/
MC <sub>0</sub>	CO <sub>2</sub> 発生状況 (CC)	0	21	/	/	/	/	/	/	/
	産膜酵母	-	-	-	-	-	-	+	+	+
ソルビン酸添加	CO <sub>2</sub> 発生状況 (CC)	0	0	0	1	1	15	15	2	2
	産膜酵母	-	-	-	-	-	-	-	-	-
メラノイジン、MC <sub>0</sub> 添加	CO <sub>2</sub> 発生状況 (CC)	0	0	0	0	0	0	05	05	1
	産膜酵母	-	-	-	-	-	-	-	-	-

- : 産膜酵母発生せず

+, #, #: 産膜酵母発生 (発生量 #: > # > +)

#### 実施例2

##### ウインナ・ソーセージの保存：

ウインナ・ソーセージの製造時にメラノイジン600 ppm、グリセリン脂肪酸エステル(MC<sub>10</sub>)300 ppmを添加して、練込み、所定の配合、及び方法によつてウインナ・ソーセージ

(12)

を製造し、保存試験を行なつた。保存試験は、恒温器にて20°Cに保存する場合と、低温器にて2°C±1°Cに保存する場合との両方を行ない、生菌数及びネット発生を観察した。比較のため、ソルビン酸を0.2%添加して製造したウインナ・ソーセージについても同様の試験を行なつた。試験結果は次表に示す通りである。

##### 20°C保存 恒温器

検体	保存日数 (日)	生菌数			
		0	2	5	10
ソルビン酸添加	生菌数	2.5×10 <sup>3</sup>	7.0×10 <sup>5</sup>	6.2×10 <sup>8</sup>	5.5×10 <sup>9</sup>
	ネット発生	-	-	+	#
メラノイジン、MC <sub>10</sub> 添加	生菌数	2.8×10 <sup>2</sup>	2.3×10 <sup>4</sup>	6.7×10 <sup>6</sup>	8.1×10 <sup>8</sup>
	ネット発生	-	-	-	+

- : ネット発生せず

+, #: ネット発生 (発生量 #: > +)

##### 2°C±1°C保存 低温器

検体	保存日数 (日)	生菌数				
		0	5	10	15	20
ソルビン酸添加	生菌数	4.6×10 <sup>3</sup>	1.0×10 <sup>5</sup>	4.6×10 <sup>5</sup>	1.3×10 <sup>6</sup>	8.7×10 <sup>6</sup>
	ネット発生	-	-	-	-	-

メラノイジン	生菌数	$14 \times 10^8$	$19 \times 10^7$	$22 \times 10^6$	$45 \times 10^5$	$82 \times 10^4$
MC10 添加	ネット発生	-	-	-	-	-

- : ネット発生せず

## 実施例 4

## 包装餅の保存：

蕎麦に、メラノイジン 400 ppm, グリセリン脂肪酸エステル (MC10) 300 ppm を添加して混合し、通常の方法で餅を製造し、これを包装した後、25°Cにて保存し、カビの発生を観察した。比較のため、無添加のものについても同様に試験を行なつた。試験結果は、次表に示す通りである。

検体	保存日数 (日)				
	7	14	21	28	35
無添加	+	#	/	/	/
メラノイジン・MC10 添加	-	-	-	-	+

- : カビ発生せず

+, # : カビ発生 (発生量 # &gt; +)

## (15)

(MC10) 50 ppm を添加し、これにリンゴ果汁から分離した酵母を  $10^5$  / ml になるように接種し、これを 30°C にて保存し、生菌数を顯微鏡にて計測した。比較のため、メラノイジン、MC10 無添加のものも同様に試験を行なつた。試験結果は次表に示す通りである。

検体	保存日数 (日)			
	0	2	4	7
無添加	$1 \times 10^5$	$2 \times 10^6$	$5 \times 10^7$	/
メラノイジン・MC10 添加	$1 \times 10^5$	$6 \times 10^5$	$2 \times 10^4$	$1 \times 10^5$

## 実施例 5

## トマトピューレの保存：

トマトピューレにメラノイジン 1000 ppm, グリセリン脂肪酸エステル (MC8) 200 ppm を添加し、これを 30°C にて保存し、表面のカビの発生について、無添加のものと比較して観察した。試験結果は次表に示す通りである。

## 実施例 4

## 豆モヤシの保存：

豆モヤシ (圓形分 1 部に水 1 部) にメラノイジン 500 ppm, グリセリン脂肪酸エステル (MC12) 200 ppm を添加し、これをロケット包装した後、30°C にて保存し、ガスの発生状態を無添加のものと比較して観察した。試験結果は次表に示す通りである。

検体	保存日数 (日)				
	1	2	3	4	5
無添加	+	/	/	/	/
メラノイジン・MC12 添加	-	-	-	-	+

- : ガス発生せず

+ : ガスわずかに発生

# : ガスかなり発生

## 実施例 5

## リンゴ果汁の保存：

濃縮リンゴ果汁を 5 倍に希釈した液 1 l にメラノイジン 300 ppm, グリセリン脂肪酸エステル

## (16)

検体	保存日数 (日)				
	0	2	10	20	30
無添加	-	+	#	/	/
メラノイジン・MC8 添加	-	-	-	+	#

- : カビ発生せず

+, # : カビ発生 (発生量 # &gt; +)

## 実施例 7

## カマボコの保存：

下記の原料を用いてケーシングカマボコを製造した。カマボコの製造時ににおいて、メラノイジン 500 ppm, グリセリン脂肪酸エステル (MC10) 200 ppm を各種原料中に添加、混合した。

無塩冷凍すりみ	4500g
食塩	100g
ばれいしょ澱粉	300g
砂糖	100g
みりん	150g
総合調味料	70g

メラノイジン	2.75% (500ppm)
M O 10	1.10% (200ppm)
水	3.00%

上記の如く製造したカマボコを20°C 湿度80%以上の条件下で保存し、一般生菌数、PH値、カビ、ネト、ジュースの発生を観察した。比較のため、メラノイジン、M O 10 無添加のカマボコについても同様に試験を行なつた。試験結果は次表に示す通りである。

検体	保存日 数 目 日	保存日 数 目 日					
		1	3	6	8	10	12
無添加	一般 生菌数	300 以下	300 以下	4×10 <sup>5</sup>	9×10 <sup>5</sup>		
	PH値	6.98	6.95	6.71	6.44		
	カビ・ネト ジュース	-	-	ジュース (+) ネト(+)	ジュース (+) ネト(+)	軟化 腐敗	
メラノイ ジン： M O 10 添加	一般 生菌数	300 以下	300 以下	1×10 <sup>5</sup>	4×10 <sup>4</sup>	7×10 <sup>7</sup>	2×10 <sup>9</sup>
	PH値	6.90	6.91	6.89	6.85	6.71	6.57
	カビ・ネト ジュース	-	-	-	-	ジュース (+) ネト(+)	

- : 発生せず。 + : 発生

(19)

飲食品に限らず、あらゆる飲食品に応用することができ、従来に比べて飲食品の保存性を著しく向上し、品質改良を図ることができる効果があり、しかも人体に対して無害であるので、飲食品の保存、品質改良方法として極めて有益なものである。

特開昭53-20443(6)

メラノイジン、M O 10 を添加したものは、無添加のものと比較して、約4日間の有意差が認められた。

上記各実施例から明らかのように、メラノイジンとグリセリン脂肪酸エステルを添加したものは、いずれも優れた保存性を示している。

上記各実施例においては、グリセリン脂肪酸エステルとして、M O 8、M O 10、M O 12 を用いているが、本発明の他の実施例として、前記M O 8、M O 10、M O 12 以外の他の炭素数を有するグリセリン脂肪酸エステルを用いることもできる。またメラノイジンとグリセリン脂肪酸エステルの濃度については、上記各実施例で述べた濃度に限らず、種々の濃度の組合せが可能である。

以上説明したように、本発明は飲食品にメラノイジンとグリセリン脂肪酸エステルを添加するから両者の併用によつて、抗菌作用の相乗効果が現われ、その結果、微生物の発育を有效地に阻止し、飲食品の保存を極めて効果的に行なうことができるしかして、本発明によれば、上記実施例における

(20)

特許出願人 アサマ化成株式会社

代理人 弁理士 細井 勇